

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
18. April 2002 (18.04.2002)

PCT

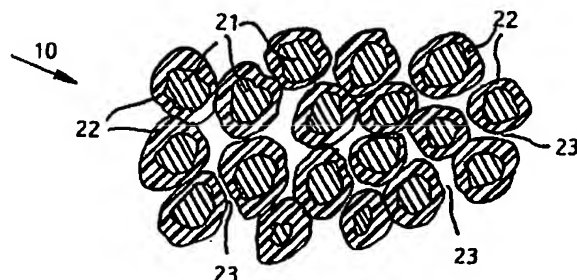
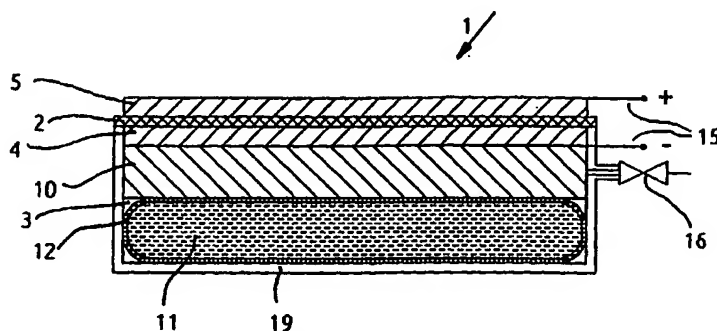
(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 02/30810 A1

- (51) Internationale Patentklassifikation⁷: C01B 3/06, H01M 8/06 (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): MANHATTAN SCIENTIFICS, INC. [US/US]; Olympic Tower, 641 Fifth Avenue, Suite 36F, New York, NY 10022 (US).
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP01/11770 (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): KOSCHANY, Arthur [DE/DE]; Pfarrweg 5, 94121 Salzweg (DE).
- (22) Internationales Anmeldedatum: 11. Oktober 2001 (11.10.2001) (74) Anwälte: FRHR. RIEDERER VON PAAR, Anton usw.; Postfach 26 64, 84010 Landshut (DE).
- (25) Einreichungssprache: Deutsch (81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE,
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität: 100 50 554.6 12. Oktober 2000 (12.10.2000) DE

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: HYDROGEN SOURCE FOR OPERATING A FUEL CELL AND FUEL CELL PROVIDED WITHIN SAID SOURCE

(54) Bezeichnung: WASSERSTOFFQUELLE ZUM BETRIEB EINER BRENNSTOFFZELLE, UND HIERMIT BESTÜCKTE BRENNSTOFFZELLE



(57) Abstract: The invention relates to a hydrogen source for operating a fuel cell (1), comprising a hybrid (10) designated as an ionic or chemical hybrid such as, lithium hybrid, for example, which reacts with water and forms hydrogen. The aim of the invention is to prevent uncontrollable, perhaps even explosive operations, whereby the chemical hybrid (10, 21) is bonded to an organic substance (22), particularly a polymer or a fat. Said organic substance (22) should be a hydrophobic substance which does not react with the chemical hybrid (10) and should contain pores as gas passages (23). The above mentioned fuel cell (1) contains a hydrogen source of said type, which is arranged directly in the anode chamber (3) of the fuel cell (1).

(57) Zusammenfassung: Bei einer Wasserstoffquelle zum Betrieb einer Brennstoffzelle (1), mit einem als ionisches oder chemisches Hybrid bezeichneten Hybrid (10) wie z. B. Lithiumhydrid, das mit Wasser unter Bildung von gasförmigem Wasserstoff reagiert, soll dadurch ein unkontrollierter, eventuell explosionsartiger Betrieb verhindert

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

WO 02/30810 A1



GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(84) **Bestimmungsstaaten (regional):** ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Erklärungen gemäß Regel 4.17:

- hinsichtlich der Identität des Erfinders (Regel 4.17 Ziffer i) für alle Bestimmungsstaaten
- hinsichtlich der Berechtigung des Anmelders, ein Patent zu beantragen und zu erhalten (Regel 4.17 Ziffer ii) für die folgenden Bestimmungsstaaten AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VN, YU, ZA, ZW, ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG)

- hinsichtlich der Berechtigung des Anmelders, ein Patent zu beantragen und zu erhalten (Regel 4.17 Ziffer ii) für den folgenden Bestimmungsstaat US
- hinsichtlich der Berechtigung des Anmelders, die Priorität einer früheren Anmeldung zu beanspruchen (Regel 4.17 Ziffer iii) für den folgenden Bestimmungsstaat US
- hinsichtlich der Berechtigung des Anmelders, die Priorität einer früheren Anmeldung zu beanspruchen (Regel 4.17 Ziffer iii) für die folgenden Bestimmungsstaaten AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VN, YU, ZA, ZW, ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG)

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

werden, daß das chemische Hybrid (10, 21) in einer organischen Substanz (22), insbesondere einem Polymer oder einem Fett, gebunden ist. Die organische Substanz (22) soll eine hydrophobe, nicht mit dem chemischen Hybrid (10) reagierende Substanz sein und Poren als Gaspassagen (23) enthalten. Die hiermit betriebene Brennstoffzelle (1) enthält eine derartige Wasserstoffquelle, die direkt im Anodenraum (3) der Brennstoffzelle (1) angeordnet ist.

**Wasserstoffquelle zum Betrieb einer Brennstoffzelle,
und hiermit bestückte Brennstoffzelle**

5 Die Erfindung bezieht sich auf eine Vorrichtung zur Erzeugung von gasförmigem Wasserstoff zur Verwendung als Brennstoff in Brennstoffzellen, und betrifft speziell eine Wasserstoffquelle für eine Brennstoffzelle, mit einem chemischen Hydrid, das mit Wasser unter Bildung von zu gasförmigem Wasserstoff reagiert, und eine mit einer solchen Wasserstoffquelle bestückte
10 Brennstoffzelle mit einem Elektrolyt, der einerseits einen Anodenraum und andererseits einen Kathodenraum begrenzt.

Eine Brennstoffzelle ist eine elektrochemische Vorrichtung zur Erzeugung elektrischen Stroms. Sie weist einen Elektrolyten, eine Kathode und eine Anode
15 auf. Der Kathode wird ein Oxidationsmittel, z. B. Sauerstoff, und der Anode ein Brennstoff, z. B. Wasserstoff, zugeführt.

Brennstoffzellen können mit einer Polymerelektrolyt-Membran (PEM) hergestellt werden. Diese ist auf beiden Seiten mit einer katalytisch aktiven Schicht versehen und befindet sich zwischen zwei Gasdiffusionsschichten. Es ist auch möglich, daß anstelle der Membran die beiden Gasdiffusionsschichten mit einer Katalysatorschicht versehen sind. An der Anode bilden sich aus dem Wasserstoff in Anwesenheit des Katalysators Protonen, die den Elektrolyten durchqueren und sich in der kathodenseitigen Katalysatorschicht mit Sauerstoff zu Wasser verbinden. Bei diesem Prozeß entsteht zwischen den beiden Katalysatorschichten eine Potentialdifferenz, die in einem äußeren Stromkreis genutzt wird.

Es ist bekannt, daß ionische oder Salz-artige Hydride durch Hydrolyse mit Wasser zu gasförmigem Wasserstoff und einem Hydroxid reagieren. Am besten geeignet als Wasserstoffquellen sind die binären Verbindungen von Wasserstoff und Alkali- oder Erdalkalielelementen, vor allem Lithiumhydrid, Natriumhydrid oder Calciumhydrid, die kommerziell erhältlich sind. Ebenso die ternären Verbindungen von Wasserstoff mit Alkali- und Erdalkalielelementen, die Aluminium oder Bor enthalten, vor allem Lithiumaluminiumhydrid, Lithiumborohydrid, Natriumaluminiumhydrid oder Natriumborohydrid. Diese Hydride werden im Folgenden als chemische Hydride bezeichnet, hauptsächlich zur Abgrenzung von metallischen Hydriden, die im Wesentlichen zur Speicherung von gasförmigem Wasserstoff durch Absorption verwendet werden oder die durch thermische Zersetzung Wasserstoff freisetzen. Eine Hydrolyse ist zwar prinzipiell auch bei diesen Hydriden möglich, sie läuft aber sehr langsam ab und wegen der hohen Atommassen der Metalle enthalten diese Verbindungen nur vergleichsweise wenig Wasserstoff pro Masse. Der bei der Hydrolyse entstehende Wasserstoff ist sehr rein und damit für die Verwendung als Brennstoff einer Brennstoffzelle sehr gut geeignet. Er enthält keine organischen Verunreinigungen und kein Kohlenmonoxid, das die Wirkung des Katalysators blockieren würde. Da die beschriebene Hydrolysereaktion stark exotherm

verläuft, also viel Wärme freisetzt, besteht die Gefahr, daß sich der entstehende Wasserstoff entzündet, wenn Kontakt mit Luftsauerstoff besteht. Daher und um eine zu heftige Gasentwicklung zu vermeiden, müssen geeignete Maßnahmen getroffen werden, die Reaktion zu steuern, das heißt, die Wassermenge, die mit dem Hydrid reagieren kann, muß beschränkt werden.

Eine mögliche Kontrolle der Reaktion ist in der US-PS 4,155,712 und 4,261,955 beschrieben. Dazu wird flüssiges Wasser getrennt vom verwendeten chemischen Hydrid in einem Reservoir gespeichert. Die Trennschicht ist eine poröse aus einem hydrophoben Material bestehende Membran, die nur für Wasserdampf durchlässig ist, nicht aber für flüssiges Wasser. Die Zufuhr von Wasser zum Hydrid erfolgt demnach nur dampfförmig, nicht flüssig. Die Regelung der Wasserstoffproduktion geschieht dabei über die Höhe des Wasserstandes im Wasserreservoir. Nachteilig bei diesen Anordnungen ist die nicht auszuschließende Gefahr der Rißbildung in der Membran durch starke mechanische Belastungen, wodurch dann flüssiges Wasser in Kontakt mit dem chemischen Hydrid kommen und unkontrollierte Reaktionen auslösen kann. Ein weiterer Nachteil ist, daß dieses Steuerungsverfahren empfindlich gegen äußere Einwirkungen wie Verkippen der Vorrichtung oder mechanische Stöße ist, da dadurch das flüssige Wasser im Reservoir in Bewegung gerät und sich so die mit dem Wasser in Kontakt stehende Fläche der porösen, hydrophoben Membran ständig verändert. Daher ist diese Art der Wasserstofferzeugung für mobile Anwendungen ungeeignet.

In der US-PS 5,833,934 wird ein Verfahren zur Wasserstoffgewinnung mittels Hydrolyse von chemischen Hydriden offenbart, wobei Wasser mittels hydrophiler Strukturen aus einem Wasserreservoir zugeführt wird. Zur Steuerung der Wasserstoffproduktion wird das Wasser durch den steigenden Wasserstoffgasdruck bei der Reaktion verdrängt. Dabei wird ebenfalls eine Membran verwendet, die sich zwischen Wasserreservoir und Hydrid befindet. Sie hat hier die

Aufgabe, Wasser hindurchtreten zu lassen, aber für Wasserstoff undurchlässig zu sein. Dadurch kann sich im Hydridbehälter ein Druck aufbauen, der verhindert, daß weiteres Wasser in den Hydridraum gelangt. Auch dieses System ist durch Rißbildung in der Membran gefährdet, da sich dann kein Druckunterschied zwischen Wasserreservoir und Hydridraum mehr ergeben kann und das Wasser ungehindert zum Hydrid gelangt.

Durch die Erfindung soll eine weitgehend störungssichere Vorrichtung zur Erzeugung vom Wasserstoffgas geschaffen werden. Diese Vorrichtung soll direkt als Brennstoffquelle für eine Brennstoffzelle verwendbar sein.

Dies wird erfindungsgemäß dadurch erreicht, daß das chemische Hydrid in einer organischen Substanz gebunden ist; und dadurch, daß in der Brennstoffzelle die Wasserstoffquelle, also das gebundene chemische Hydrid, im Anodenraum angeordnet ist.

Bevorzugte Weiterbildungen der Erfindung finden sich in den jeweiligen Unteransprüchen.

Weitere Einzelheiten, Vorteile und Weiterbildungen der Erfindung ergeben sich aus der folgenden Beschreibung bevorzugter Ausführungsbeispiele unter Bezugnahme auf die Zeichnungen. Es zeigen:

Fig. 1: den Querschnitt durch eine Brennstoffzelle gemäß einem ersten Ausführungsbeispiel;

Fig. 2: einen Querschnitt durch eine Brennstoffzelle gemäß einem zweiten Ausführungsbeispiel;

Fig. 3: einen Querschnitt durch eine Wasserstoffquelle, die nicht direkt in eine Brennstoffzelle integriert ist;

Fig. 4: einen Querschnitt durch eine Menge eines gebundenen Hydrids.

Eine Brennstoffzelle 1 gemäß Fig. 1 besteht aus einer Polymerelektrolyt-Membran 2, einem gasdicht umgrenzten Anodenraum 3 mit einer anodischen Gasdiffusionselektrode 4, und einem Kathodenraum mit einer kathodischen Gasdiffusionselektrode 5. Im Anodenraum 3 befinden sich ein gebundenes chemisches Hydrid 10 und ein Wasserreservoir 11, das in einer porösen, hydrophoben Membran 12 eingeschlossen ist. Die Brennstoffzelle besitzt Stromableitungen 15 von der Anode und Kathode und der Anodenraum 3 verfügt über ein Überdruckventil 16. Der Anodenraum 3 ist in ein Gehäuse 19 eingekapselt.

10

Als chemisches Hydrid 10, das zur Anwendung als Wasserstoffquelle für die Brennstoffzelle direkt im Anodenraum 3 der Zelle plaziert ist, wird bevorzugt Lithiumhydrid, Lithiumaluminiumhydrid oder Lithiumborohydrid verwendet.

15

Das Hydrid 10 reagiert in der Hydrolyse unter Freisetzung von Wasserstoff mit Wasser, das in der Brennstoffzelle 1 nach Fig. 1 in Form von Wasserdampf zugeführt wird. Der Wasserdampf entsteht durch Verdunsten aus dem Reservoir 11 mit flüssigem Wasser bei einer Temperatur unter dem Siedepunkt des Wassers.

20

Die Wasserzufuhr geschieht in Form von Wasserdampf aus dem Wasserreservoir 11 durch die Membran 12 hindurch, die eine poröse, hydrophobe Membran bevorzugt aus PTFE ist. Das Reservoir 11 ist also dadurch realisiert, daß eine bestimmte Menge Wasser in der porösen, hydrophoben PTFE-Membran 12 eingeschlossen ist, durch die der Wasserdampf zum Hydrid 10 diffundieren kann. Die möglicherweise erhöhte Wassertemperatur im Reservoir 11 ergibt sich aus der Betriebstemperatur der Brennstoffzelle und der Wärmeentwicklung der Hydrid-Wasser-Reaktion.

25
30

Der Vorteil einer Plazierung des chemischen Hydrids 10 im Anodenraum liegt

in der Möglichkeit einer kompakten, kleinräumigen Bauweise einer Einheit aus Wasserstoffquelle und Brennstoffzelle.

Wie oben dargelegt muß zur Kontrolle der Hydrolysereaktion die Zufuhr des Wassers zum chemischen Hydrid beschränkt werden. Hierzu liegt, wie in Fig. 4 schematisch dargestellt, das chemische Hydrid 10 in Form von Pulverteilchen 21 vor, die in einer organischen Substanz 22 gebunden sind. Der Begriff Binden des chemischen Hydrids 10 steht hierbei dafür, daß die Teilchen 21 des pulverförmigen chemischen Hydrids, die eine Größe von bevorzugt zwischen 1 und 100 μm , besonders bevorzugt zwischen 10 und 50 μm besitzen, von der organischen Substanz 22 umhüllt sind und zusammengehalten werden. Die verwendeten organischen Substanzen sind hydrophob und reagieren nicht mit dem chemischen Hydrid.

Die organische Substanz 22, mit der das Hydrid 10 gebunden ist, kann ein Polymer sein. Als mögliches Polymer kommen beispielsweise Silikongummi, Polyäthylen oder Epoxyharz in Frage. Das mit dem Polymer gebundene Hydrid stellt ein poröses Material dar, dergestalt, daß die Hydridteilchen 21 vom Polymer 22 umgeben werden und zwischen den resultierenden Körnern Passagen 23 frei bleiben, durch die Gas, insbesondere Wasserdampf und Wasserstoff, diffundieren kann. Diese Passagen entstehen durch anfängliche Gasentwicklung, hervorgerufen durch die Reaktion des Hydrids mit Verunreinigungen des noch nicht ausgehärteten Polymers oder mit der Feuchtigkeit der Umgebungsluft, die stattfindet, bevor das Polymer die Hydridteilchen umhüllt. Auch kann diese Gasentwicklung durch die Zugabe eines Treibmittels erreicht werden. Der Wasserdampf muß also durch die Gaspassagen im Polymer und durch eine relativ dünne, aus dem Polymermaterial bestehende Umhüllungsschicht diffundieren, um mit dem Hydrid reagieren zu können. Dabei stellt die Umhüllungsschicht die Hauptdiffusionsbarriere dar und die Gaspassagen sorgen dafür, daß der Wasserstoff gleichmäßig zu der maximal

möglichen Oberfläche der umhüllten Hydridteilchen gelangt.

Auch wenn gemäß Fig. 1 der Wasserdampf dem Reservoir 11 entstammt, das vom Hydrid 10 durch die poröse, hydrophobe Membran 12 getrennt ist, bietet
5 das gebundene Hydrid den Vorteil, daß bei einem Riß in der Membran kein flüssiges Wasser in direkten Kontakt mit dem Hydrid kommt, was eine unkontrollierte, explosionsartige Entwicklung von Wasserstoff und somit einen starken Druckanstieg im Anodenraum 3 auslösen könnte, der die Brennstoffzelle zerstören kann. Des weiteren wird durch die Bindung mit dem Polymer
10 einer Volumenzunahme bei der Umwandlung des Hydrids in Hydroxid entgegengewirkt. Vorteilhaft sind auch die mechanische Stabilität und die bessere Bearbeitbarkeit bzw. Formbarkeit.

Das feste, pulverförmige chemische Hydrid kann auch dadurch gebunden sein,
15 daß es in einer viskosen oder flüssigen, organischen Substanz verteilt ist. Als derartige organische Substanzen kommen beispielsweise Silikonfett oder Silikonöl, Paraffin oder Paraffinöl in Frage. Auch hierbei werden die Hydridteilchen 21 von der organischen Substanz 22 umhüllt. Auch diese organische Substanz hat die Eigenschaft, nicht mit dem Hydrid zu reagieren und stark
20 hydrophob zu sein. Daher kann auch hier kein flüssiges Wasser in direkten Kontakt mit dem chemischen Hydrid kommen, wenn diese Mischung mit Wasser in Berührung kommt. Damit Wasserdampf durch Diffusion eindringen kann, wird die Mischung als dünne Schicht verwendet, oder es wird eine poröse Substanz in die Mischung eingebracht, die von der organischen Substanz nicht benetzt wird, so daß Gaspassagen entstehen.
25

Alternativ oder zusätzlich zur in Fig. 1 dargestellten Versorgung aus dem Reservoir 11 kann auch das Produktwasser, das beim Betrieb der Brennstoffzelle entsteht, dazu genutzt werden, mit dem chemischen Hydrid 10 zu
30 reagieren und Wasserstoff zu bilden. Das Produktwasser diffundiert dabei aus

dem Kathodenraum, wo es entsteht, durch die gut wasserdurchlässige Polymerelektrolyt-Membran 2 der Brennstoffzelle 1 in den Anodenraum 3. Auch wenn der Wasserdampf durch das Produktwasser der Brennstoffzelle bereitgestellt wird, bietet das gebundene Hydrid hohe Sicherheit, da es nicht zu einer spontanen Entzündung kommt, selbst wenn die Membran-Elektroden-Einheit der Brennstoffzelle verletzt wird und flüssiges Wasser und Sauerstoff von außen eindringen können.

Ebenso kann die Feuchtigkeit der Umgebungsluft zur Wasserzufuhr genutzt werden, die genauso wie das Produktwasser aus dem Kathodenraum, der mit der Umgebungsluft in Kontakt steht, durch die Membran 2 in den Anodenraum 3 diffundiert. Diese Möglichkeit eignet sich bevorzugt zum Starten der Wasserstoffentwicklung, wenn eine Anordnung verwendet wird, in der nur das Produktwasser der Brennstoffzelle zur Wasserzufuhr genutzt wird. Denn hierbei wird solange kein Wasserstoff und damit auch kein von der Brennstoffzelle erzeugtes Produktwasser, das zur Produktion des Wasserstoffs benötigt wird, erzeugt, bis von außen Wasser zum Hydrid 10 zugeführt wird.

Eine weitere Möglichkeit zur Wasserzufuhr besteht in sogenanntem "trockenen Wasser". Es besteht aus einem hydrophoben Pulver aus synthetischer Kieselsäure, wie hydrophobes AEROSIL R972 der Fa. Degussa-Hüls AG, das einen großen Anteil Wasser aufnehmen kann, aber dabei seine pulverförmige Konsistenz beibehält, wenn das Wasser in Gegenwart des AEROSIL in feine Tröpfchen zerteilt wird. Dabei umhüllt die hydrophobe Kieselsäure die Tropfen und verhindert, daß sie zusammentreten, was zu einer pulverförmigen Substanz führt. Dieses Pulver wird im Anodenraum 3 plaziert und der daraus verdunstende Wasserdampf kann mit dem chemischen Hydrid 10 zu Wasserstoff reagieren.

Bei einem Beispiel gemäß Fig. 2 wird in der Brennstoffzelle 1 das Wasserreser-

voir 11 durch eine einen Teil des Reservoirgehäuses bildende poröse, hydrophobe Membran 24 vom gebundenen chemischen Hydrid 10 getrennt und steht mit dem Wasser in einem Vorratsbehälter 25 in Verbindung. Im Vorratsbehälter 25 befindet sich ein Stempel 26 mit einer Feder 27, der Druck auf die Wasseroberfläche ausübt.

Das gebundene chemische Hydrid kann in Verbindung mit einer der oben erwähnten Methoden der Wasserzufuhr als Wasserstoffquelle verwendet werden, die nicht direkt in eine Brennstoffzelle integriert ist. Figur 3 stellt eine solche Anordnung dar. Hierbei befindet sich das gebundene chemische Hydrid 10 in einem gasdichten Behälter 31, aus dem durch ein Ventil 32 der Wasserstoff entnommen werden kann. Es ist wie bei Fig. 2 durch die poröse, hydrophobe Membran 24 vom Wasserreservoir 11 getrennt, das in Verbindung mit dem Vorratsbehälter 25 steht. Durch steigenden Gasdruck im gasdichten Behälter 31 wird das Wasser unter der Membran 24 zurück in den Vorratsbehälter 25 gedrückt. Somit kann dann kein Wasserdampf mehr durch die Membran 24 diffundieren und die Wasserstoffentwicklung wird unterbrochen. Durch das Ventil 32 kann der Wasserstoff entnommen werden.

Zur eventuell zusätzlichen Wasserzufuhr kann bei einer solchen Wasserstoffquelle auch die Feuchtigkeit der Umgebungsluft dienen, indem das gebundene chemische Hydrid in einem Behälter platziert wird, bei dem mindestens eine Wand von einer für Wasserdampf durchlässigen Membran gebildet wird.

Weitere Einzelheiten und Ausführungsformen der erfindungsgemäßen Wasserstoffquelle werden im Folgenden beispielhaft beschrieben.

Beispiel 1:

Als chemisches Hydrid wird Lithiumhydrid (LiH) verwendet, das gut mit den

beiden Komponenten des Silikongummis SYLGARD 170 der Firma Dow Corning GmbH vermengt wird. Der Anteil des Lithiumhydrids an der Mischung beträgt zwischen 20 und 80 Gewichtsprozent, bevorzugt zwischen 30 und 50 Gewichtsprozent. Diese Mischung wird in eine Form gefüllt und bei erhöhter Temperatur ausgehärtet. Die Temperatur liegt dabei bevorzugt zwischen 100 und 180 Grad Celsius. Zur Wasserzufuhr wird Wasser in eine poröse PTFE-Membran eingeschlossen. Dazu wird ein Beutel aus PTFE-Folie mit einer stöchiometrischen Menge Wasser gefüllt und verschlossen. Die PTFE-Folie besitzt eine Polypropylen-Trägerstruktur, die sich verschmelzen läßt und so den Beutel wasserdicht abschließt. Das gebundene Lithiumhydrid 10 und das PTFE-Wasserreservoir 11 werden im Anodenraum 3 der Brennstoffzelle 1 platziert, der gasdicht mit der Polymerelektrolyt-Membran 2 einer Membran-Elektroden-Einheit verschlossen wird. Über geeignete Stromableitungen 15 an Kathode und Anode wird der Brennstoffzelle Leistung entnommen. Damit sich kein Überdruck aufbaut, wenn der Brennstoffzelle keine Leistung entnommen wird, verfügt der Anodenraum über das Überdruckventil 16. Die Anordnung ist in Figur 1 dargestellt.

Beispiel 2:

20

Hier kommt Polyäthylen-Pulver als organische Substanz zum Einsatz, in dem Lithiumhydrid gebunden wird. Das PE-Pulver und das Lithiumhydrid werden gut vermischt. Der Anteil des Lithiumhydrids an der Mischung beträgt bevorzugt zwischen 20 und 80 Gewichtsprozent, besonders bevorzugt zwischen 30 und 50 Gewichtsprozent. Diese wird in eine Form gefüllt und bei erhöhter Temperatur gepreßt, so daß das Polyäthylen aufschmilzt und beim anschließenden Abkühlen das Lithiumhydrid bindet. Die Temperatur beträgt dabei bevorzugt zwischen 100 und 220 Grad Celsius. Der ausgeübte Druck beträgt bevorzugt 100 bis 200 bar.

30

Zur Wasserzufuhr dient flüssiges Wasser im Anodenraum 3 der Brennstoffzelle 1, das in Verbindung mit dem Vorratsbehälter 25 außerhalb des Anodenraums steht, wie in Figur 2 dargestellt. Das PE-gebundene Lithiumhydrid wird im Anodenraum 3 vom Wasser durch die im Anodenraum aufgespannte poröse PTFE-Membran 24 getrennt, durch die der Wasserdampf zum Hydrid diffundiert. Da der Anodenraum 3 gasdicht ist, wird bei zu großer Wasserstoffproduktion durch den erhöhten Wasserstoffgasdruck das Wasser zurück in den Vorratsbehälter 25 gedrückt, wodurch kein Wasserdampf mehr durch die PTFE-Membran 24 diffundieren kann. Um zu gewährleisten, daß der Regelungsmechanismus unabhängig von seiner Lage im Raum funktioniert, das heißt nicht durch Verkippen beeinflußt wird, wird auf das Wasser im Vorratsbehälter 25 Druck ausgeübt. Der Druck ist so bemessen, daß kein flüssiges Wasser durch die poröse PTFE-Membran 24 gedrückt wird. Als Vorrichtung zur Erzeugung dieses Drucks kann beispielsweise der Stempel 26 mit der Feder 27 dienen, der auf die Wasseroberfläche im Vorratsbehälter 25 drückt.

Beispiel 3:

Als viskose, organische Substanz zur Bindung von Lithiumhydrid wird hier das Silikonfett BAYSILONE der Firma Bayer AG verwendet. Silikonfett und Lithiumhydrid werden gut vermischt. Der Anteil des Lithiumhydrids an der Mischung beträgt zwischen 20 und 50 Gewichtsprozent. Dies ergibt eine viskose Masse, die als dünne Schicht in die Brennstoffzellenanordnungen der Beispiele 1 oder 2 gefüllt werden kann.

Patentansprüche:

- 5 1. Wasserstoffquelle zum Betrieb einer Brennstoffzelle (1), mit einem chemischen Hydrid (10), das mit Wasser unter Bildung von gasförmigem Wasserstoff reagiert, dadurch gekennzeichnet, daß das chemische Hydrid (10, 21) in einer organischen Substanz (22) gebunden ist.
- 10 2. Wasserstoffquelle nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die organische Substanz (22) eine hydrophobe, nicht mit dem chemischen Hydrid (10) reagierende Substanz ist.
- 15 3. Wasserstoffquelle nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das gebundene Hydrid (10) Poren als Gaspassagen (23) enthält.
4. Wasserstoffquelle nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die organische Substanz (22) eine Polymer ist.
- 20 5. Wasserstoffquelle nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß die organische Substanz flüssig oder viskos ist.
- 25 6. Wasserstoffquelle nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß das chemische Hydrid pulverförmig (21) mit einer Teilchengröße von 1 bis 100 μm , vorzugsweise von 10 bis 50 μm , vorliegt.
7. Wasserstoffquelle nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß das Gewichtsverhältnis des chemischen Hydrids (10) zur organischen Substanz (22) im Bereich von 20 : 80 bis 80 : 20, vorzugsweise von 30 : 70 bis 50 : 50 liegt.

8. Wasserstoffquelle nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß das chemische Hydrid (10) Lithiumhydrid, Natriumhydrid, Calciumhydrid, Lithiumaluminiumhydrid, Lithiumborhydrid, Natriumaluminiumhydrid oder Natriumborhydrid ist; und/oder daß die organische Substanz (22) Silikongummi, Polyäthylen, Epoxyharz, Silikonfett, Silikonöl, Paraffin oder Paraffinöl ist.
9. Brennstoffzelle (1) mit einem Elektrolyt (2), der einerseits einen Anodenraum (3) und andererseits einen Kathodenraum begrenzt, dadurch gekennzeichnet, daß eine Wasserstoffquelle nach einem der Ansprüche 1 bis 8 im Anodenraum (3) der Brennstoffzelle (1) angeordnet ist.
10. Brennstoffzelle nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß für die Nutzung des Produktwassers der im Betrieb befindlichen Brennstoffzelle (1) und/oder der Umgebungsfeuchtigkeit zumindest als Teil der Wasserzufuhr für das chemische Hydrid (10) der Elektrolyt (2) ein ein Wasserdurchsickern ermöglichender Feststoffelektrolyt ist.
11. Brennstoffzelle nach Anspruch 9 oder 10, dadurch gekennzeichnet, daß für die Nutzung der Feuchtigkeit der Umgebungsluft zumindest als Teil der Wasserzufuhr für das chemische Hydrid (10) dieses durch ein feuchtigkeitsdurchlässiges Gehäuse (19) eingekapselt ist.
12. Brennstoffzelle nach einem der Ansprüche 9 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß die Wasserstoffquelle in der Brennstoffzelle (1) austauschbar ist.

Fig. 1

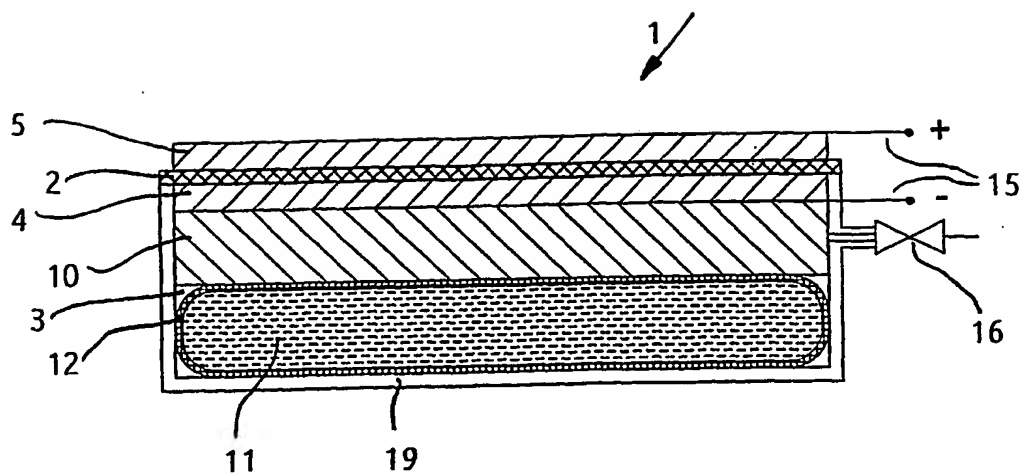


Fig. 4

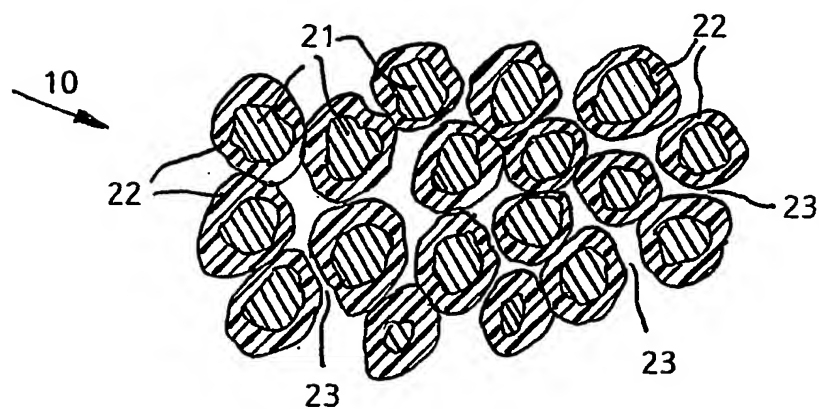


Fig. 2

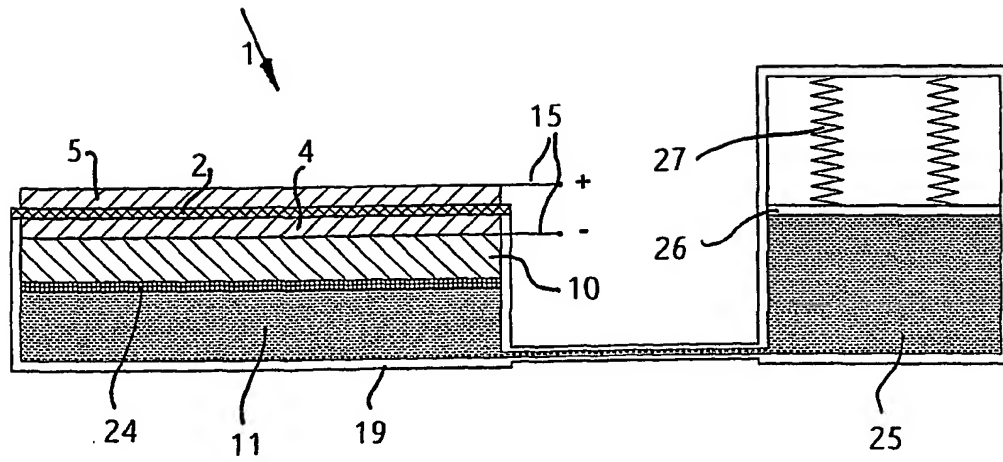
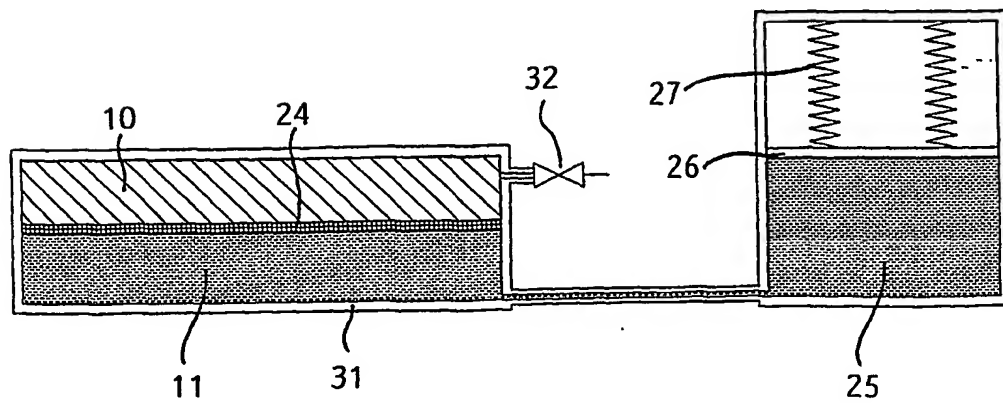


Fig. 3



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int lional Application No

PCT/EP 01/11770

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C01B3/06 H01M8/06

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C01B H01M

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, INSPEC, COMPENDEX, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 310 408 A (DOWTY MARITIME SYSTEMS LTD) 5 April 1989 (1989-04-05) column 2, line 34 - line 63 column 3, line 62 - column 4, line 9	1-12
X	US 3 919 405 A (LENZ ARNOLD ET AL) 11 November 1975 (1975-11-11) the whole document	1-3, 5-8

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex

* Special categories of cited documents:

A document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

E earlier document but published on or after the international filing date

L document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

O document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

P document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

* & * document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

20 February 2002

Date of mailing of the international search report

27/02/2002

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 6818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Van der Poel, W

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 01/11770

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	<p>AIELLO R ET AL: "Production of hydrogen gas from novel chemical hydrides" INTERNATIONAL JOURNAL OF HYDROGEN ENERGY, ELSEVIER SCIENCE PUBLISHERS B.V., BARKING, GB, vol. 23, no. 12, 1 December 1998 (1998-12-01), pages 1103-1108, XP004141821 ISSN: 0360-3199 abstract</p>	1,2,9
X	<p>PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 012, no. 243 (P-728), 9 July 1988 (1988-07-09) & JP 63 036144 A (RYUSABURO KOREEDA), 16 February 1988 (1988-02-16) abstract</p>	1,2,5-8
X	<p>PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 006, no. 106 (C-108), 16 June 1982 (1982-06-16) & JP 57 038302 A (AGENCY OF IND SCIENCE & TECHNOL), 3 March 1982 (1982-03-03) abstract</p>	1,2,5,8, 9
A	<p>PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 013, no. 585 (C-669), 22 December 1989 (1989-12-22) & JP 01 246101 A (KANEBO LTD), 2 October 1989 (1989-10-02) abstract</p>	1,2,4,7
A	<p>US 4 261 956 A (ADLHART OTTO J) 14 April 1981 (1981-04-14) cited in the application column 3, line 57 -column 6, line 34 figure 2</p>	1,9
A	<p>GB 2 165 532 A (GEN ELECTRIC) 16 April 1986 (1986-04-16) claims</p>	1,9

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

In International Application No

PCT/EP 01/11770

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0310408	A	05-04-1989	DE 3881999 D1	29-07-1993
			DE 3881999 T2	25-11-1993
			EP 0310408 A2	05-04-1989
			US 4950460 A	21-08-1990
US 3919405	A	11-11-1975	BE 715888 A	16-10-1968
			DE 1667451 A1	09-06-1971
			FR 1570109 A	06-06-1969
			GB 1182024 A	25-02-1970
			NL 6807737 A	02-12-1968
			SE 332805 B	22-02-1971
JP 63036144	A	16-02-1988	JP 2031027 C	19-03-1996
			JP 7065989 B	19-07-1995
JP 57038302	A	03-03-1982	JP 1196035 C	12-03-1984
			JP 58020881 B	26-04-1983
JP 01246101	A	02-10-1989	NONE	
US 4261956	A	14-04-1981	AU 5926480 A	18-12-1980
			CA 1116855 A1	26-01-1982
			DE 3019095 A1	18-12-1980
			FR 2458312 A1	02-01-1981
			GB 2055089 A ,B	25-02-1981
			IT 1129006 B	04-06-1986
			JP 1239011 C	13-11-1984
			JP 56002840 A	13-01-1981
			JP 59014252 B	03-04-1984
			SE 8004393 A	14-12-1980
GB 2165532	A	16-04-1986	DE 3536072 A1	10-04-1986
			FR 2571351 A1	11-04-1986
			IT 1186773 B	16-12-1987
			JP 61097101 A	15-05-1986

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

In **ionales Aktenzeichen**
PCT/EP 01/11770

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C01B3/06 H01M8/06

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 C01B H01M

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, INSPEC, COMPENDEX, CHEM ABS Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 310 408 A (DOWTY MARITIME SYSTEMS LTD) 5. April 1989 (1989-04-05) Spalte 2, Zeile 34 - Zeile 63 Spalte 3, Zeile 62 - Spalte 4, Zeile 9 ---	1-12
X	US 3 919 405 A (LENZ ARNOLD ET AL) 11. November 1975 (1975-11-11) das ganze Dokument ---	1-3,5-8
	--- -/--	



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

20. Februar 2002

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

27/02/2002

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Van der Poel, W

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

In ionales Aktenzeichen

PCT/EP 01/11770

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	<p>AIELLO R ET AL: "Production of hydrogen gas from novel chemical hydrides" INTERNATIONAL JOURNAL OF HYDROGEN ENERGY, ELSEVIER SCIENCE PUBLISHERS B.V., BARKING, GB, Bd. 23, Nr. 12, 1. Dezember 1998 (1998-12-01), Seiten 1103-1108, XP004141821 ISSN: 0360-3199 Zusammenfassung</p>	1,2,9
X	<p>PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 012, no. 243 (P-728), 9. Juli 1988 (1988-07-09) & JP 63 036144 A (RYUSABURO KOREEDA), 16. Februar 1988 (1988-02-16) Zusammenfassung</p>	1,2,5-8
X	<p>PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 006, no. 106 (C-108), 16. Juni 1982 (1982-06-16) & JP 57 038302 A (AGENCY OF IND SCIENCE & TECHNOL), 3. März 1982 (1982-03-03) Zusammenfassung</p>	1,2,5,8, 9
A	<p>PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 013, no. 585 (C-669), 22. Dezember 1989 (1989-12-22) & JP 01 246101 A (KANEBO LTD), 2. Oktober 1989 (1989-10-02) Zusammenfassung</p>	1,2,4,7
A	<p>US 4 261 956 A (ADLHART OTTO J) 14. April 1981 (1981-04-14) in der Anmeldung erwähnt Spalte 3, Zeile 57 -Spalte 6, Zeile 34 Abbildung 2</p>	1,9
A	<p>GB 2 165 532 A (GEN ELECTRIC) 16. April 1986 (1986-04-16) Ansprüche</p>	1,9

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP 01/11770

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0310408	A	05-04-1989	DE 3881999 D1 29-07-1993 DE 3881999 T2 25-11-1993 EP 0310408 A2 05-04-1989 US 4950460 A 21-08-1990
US 3919405	A	11-11-1975	BE 715888 A 16-10-1968 DE 1667451 A1 09-06-1971 FR 1570109 A 06-06-1969 GB 1182024 A 25-02-1970 NL 6807737 A 02-12-1968 SE 332805 B 22-02-1971
JP 63036144	A	16-02-1988	JP 2031027 C 19-03-1996 JP 7065989 B 19-07-1995
JP 57038302	A	03-03-1982	JP 1196035 C 12-03-1984 JP 58020881 B 26-04-1983
JP 01246101	A	02-10-1989	KEINE
US 4261956	A	14-04-1981	AU 5926480 A 18-12-1980 CA 1116855 A1 26-01-1982 DE 3019095 A1 18-12-1980 FR 2458312 A1 02-01-1981 GB 2055089 A ,B 25-02-1981 IT 1129006 B 04-06-1986 JP 1239011 C 13-11-1984 JP 56002840 A 13-01-1981 JP 59014252 B 03-04-1984 SE 8004393 A 14-12-1980
GB 2165532	A	16-04-1986	DE 3536072 A1 10-04-1986 FR 2571351 A1 11-04-1986 IT 1186773 B 16-12-1987 JP 61097101 A 15-05-1986